

Verfahren zur Herstellung von Lithiumaluminiumhydridlösungen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Lithiumaluminiumhydridlösungen.

- Lithiumaluminiumhydrid (LiAlH_4) wird industriell hergestellt durch Reaktion
5 von Lithiumhydrid (LiH) mit einem Aluminiumhalogenid (AlX_3) nach der Methode von Schlesinger (Finholz, A.F., Bond, A.C. and Schlesinger H.I.J., JACS, 69, 1199 (1947)):

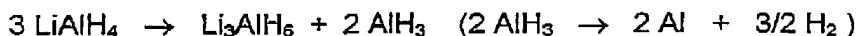


- Dabei ist $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ oder I , wobei Cl am gebräuchlichsten ist. Als
10 Lösungsmittel werden Ether verwendet. Kommerziell angebotene LiAlH_4 -Lösungen enthalten aufgrund der damit verbundenen Explosionsgefahr in der Regel keinen Diethylether sondern werden als 10 %-ige Lösung in THF oder 15 %-ige Lösung in THF/Toluol bereitgestellt.

- Um zu einer Lösung von LiAlH_4 in THF zu gelangen, kann die Synthese in
15 THF durchgeführt werden. Dies hat allerdings den Nachteil, dass zum einen die eingesetzten Aluminiumhalogenide (bevorzugt AlCl_3) nur schlecht in THF löslich sind und zum anderen die entstehenden Lithiumhalogenide (bevorzugt LiCl) relativ gut in THF löslich sind. So weist dieses Verfahren eine relativ niedrige Synthesekonzentration auf und führt zu Lösungen mit
20 einem relativ hohen Gehalt an Halogenidverunreinigungen.

- Aus diesem Grunde werden Lösungen von LiAlH_4 in THF so hergestellt,
dass zuerst die Synthese von LiAlH_4 in Diethylether durchgeführt wird. Dies
hat den Vorteil, dass die Löslichkeit der Aluminiumhalogenide (bevorzugt
25 AlCl_3) in Diethylether relativ hoch ist und andererseits die Löslichkeit der entstehenden Lithiumhalogenide (bevorzugt LiCl) in Diethylether relativ schlecht ist. Die erhaltene LiAlH_4 -Lösung in Diethylether wird anschließend zur Trockene eingedampft, und das feste LiAlH_4 -Pulver wird im gewünschten

Lösungsmittel (z.B. THF oder THF/Toluol) aufgelöst. Von Nachteil dieses Verfahrens ist, dass die thermische Belastung des LiAlH₄ beim Eindampfen zu einer teilweisen Zersetzung führt:



- 5 Ein weiterer Nachteil dieses Verfahrens ist darin zu sehen, dass zunächst aus einer Lösung unter hohem Energieaufwand ein Feststoff hergestellt wird, der anschließend wieder gelöst wird.

- Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von Diethylether freien LiAlH₄-Lösungen bereitzustellen, das die Nachteile des Standes der
10 Technik beseitigt und insbesondere die Isolierung und Wiederauflösung von LiAlH₄ vermeidet.

- Gelöst wird die Aufgabe durch ein Verfahren zur Herstellung von LiAlH₄-lösungen, bei dem Lithiumhydrid mit einem Aluminiumhalogenid in Diethyl-ether zu Lithiumaluminiumhydrid reagiert, das entstandene Lithiumhalogenid
15 abgetrennt wird, und wobei anschließend ein Lösungsmittel, dessen Komplexierungsenergie mit LiAlH₄ größer ist als die Komplexierungsenergie von Diethylether mit LiAlH₄, zugesetzt wird, und der Diethylether destillativ entfernt wird.

- Als bevorzugte Lösungsmittel können Ether, wie z.B. Tetrahydrofuran (THF),
20 2-Methyltetrahydrofuran und Ether aus der Gruppe der Ethylglycolether (wie z.B. Monoglycol-dimethylether, Monoglycol-diethylether, Diglycol-dimethylether, Diglycol-diethylether oder Diglycol-dibutylether) eingesetzt werden. Besonders bevorzugt sind THF und 2-Methyl-THF. Auch Amine, deren Komplexierungsenergie mit LiAlH₄ höher ist als die Komplexierungsenergie
25 von Diethylether mit LiAlH₄, können eingesetzt werden. Gegebenenfalls müssen die Komplexierungsenergien von vorgesehenen Lösungsmitteln in Vorversuchen bestimmt werden.

Bevorzugt wird das Verfahren so durchgeführt, dass nach erfolgter Reaktion von LiH mit AlX₃ (bevorzugt ist X = Cl) in Diethylether die Syntheselösung bei bevorzugt 50 bis 70 °C, besonders bevorzugt 55 bis 65 °C, so viel Diethylether abdestilliert wird, dass bevorzugt eine ca. 20 %-ige Lösung von
5 LiAlH₄ in Diethylether entsteht. Die Destillation des Diethylethers wird anfangs bei der Siedetemperatur des Diethylethers durchgeführt. Im weiteren Verlauf der Destillation liegen die bevorzugten Temperaturen bei 40 bis 80 °C, besonders bevorzugt bei 55 bis 65 °C. Bevorzugt wird bei der Destillation Vakuum angelegt. Die erhaltene bevorzugte 20 %-ige Lösung
10 entspricht einem Komplex von einem Mol LiAlH₄ mit 2 Mol Diethylether. Anschließend wird das Lösungsmittel zugefügt. Bevorzugt wird mindestens eine der verbliebenen Diethylethermenge äquivalente Menge (auf Mol-Basis), besonders bevorzugt 2 bis 5 Mol-Äquivalente Lösungsmittel zugefügt. Der frei werdende Diethylether wird abdestilliert. Die Destillation wird bevorzugt unter Anlegen von Vakuum bei bevorzugten Temperaturen
15 von 40 bis 80 °C, besonders bevorzugt 55 bis 65 °C, durchgeführt. Auf diese Weise erfährt das LiAlH₄ nur eine vergleichsweise geringe thermische Belastung. Zur vollständigen Entfernung des Diethylethers kann solange Lösungsmittel nachgesetzt und abdestilliert werden, bis in der LiAlH₄-Lösung
20 kein Diethylether mehr nachweisbar ist. Auch kann von vornherein eine größere Menge Lösungsmittel zugesetzt werden. Das erhaltene Destillat (Diethylether und Lösungsmittel) kann nach Rektifikation wieder eingesetzt werden.

Die erhaltene 20 %-ige Lösung ist farblos und nahezu klar. Zersetzungsprodukte des LiAlH₄ lassen sich nicht oder kaum nachweisen. Bei Verwendung von THF als Lösungsmittel ist die 20 %-ige Lösung zwar viskos, in der Kälte (bis -20 °C) kristallisiert aber kein LiAlH₄ aus, so dass eine solche Lösung kommerziell vertrieben werden kann. Auch kann eine 20 %-ige LiAlH₄-Lösung mit einem Kohlenwasserstoff, wie z.B. Toluol (oder Xylol,
25 Mesitylen, Cyclopentan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Pentan, Hexan, Heptan, Octan) verdünnt werden. Der Kohlenwasserstoff kann auch bereits
30

zur Reaktionslösung aus LiAlH₄ in Diethylether zugegeben werden. Bei der anschließenden Zugabe des Lösungsmittels (welches die höhere Komplexierungsenergie mit LiAlH₄ aufweist) und der Abdestillation des Diethylethers stört der Kohlenwasserstoff nicht.

- 5 Der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt darin, dass sich LiAlH₄-Lösungen (mit einem anderen Lösungsmittel als Diethylether) direkt aus der Syntheselösung durch Lösungsmitteltausch herstellen lassen. Die energetisch ungünstige Isolierung des LiAlH₄ durch thermische Trocknung und die damit verbundenen Verluste durch thermische Zersetzung werden *in*
10 vorteilhafter Weise vermieden.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von Beispielen näher erläutert.

Beispiel 1: Komplexierung von LiAlH₄ mit THF, Bestimmung der Komplexierungsenergien

In einem 0,8 -Liter-Reaktor wurden unter Stickstoffatmosphäre 4,0 g LiAlH₄-Pulver (103 mmol) in 222,5 g Toluol bei 20 °C vorgelegt. Zur Bestimmung der Wärmekapazität dieses Gemisches wurde mit einem Kalorimeter Typ RC1 der Firma Mettler-Toledo eine Temperaturrampe von 20 °C auf 25 °C gefahren und mittels elektrischer Kalibrierheizung kalibriert ($C_p = 1,94 \text{ kJ/(kg*K)}$). Dann wurden bei $T_0 = 25 \text{ °C}$ innerhalb von 30 Minuten 15,3 g
15 Diethylether (206 mmol) zudosiert und 30 Minuten nachreagiert. Anschließend wurden zu dieser Lösung innerhalb von 30 Minuten 14,9 g Tetrahydrofuran (206 mmol) zugefügt und 30 Minuten nachreagiert. Zur Bestimmung der Wärmekapazität des Gesamtgemisches aus LiAlH₄, Toluol,
20 Diethylether und THF wurde eine Temperaturrampe von 25 °C auf 20 °C gefahren und mittels elektrischer Kalibrierheizung kalibriert ($C_p = 1,97 \text{ kJ/(kg*K)}$). Die rechnerisch ermittelten Komplexierungsenergien ergaben für
25 den

1. Schritt (Diethyletherkomplexierung): $\Delta H = - 34,1 \text{ kJ/mol LiAlH}_4$
2. Schritt (Tetrahydrofurankomplexierung): $\Delta H = - 35,0 \text{ kJ/mol LiAlH}_4$.

Das bereits durch Diethylether komplexierte LiAlH_4 gab bei der Umsetzung mit THF weitere Energie ($35,0 \text{ kJ/mol LiAlH}_4$) ab.

5 Beispiel 2: Destillative Entfernung des Diethylethers aus einer Lösung von LiAlH_4 in Diethylether und THF

250 g der unter 1 bereiteten toluolhaltigen Lösung von LiAlH_4 mit Diethylether und Tetrahydrofuran im molaren Verhältnis von 1 : 2 : 2 (LiAlH_4 : Diethylether : THF) wurden im Ölbad (80°C) zunächst bei Normaldruck
10 (Stickstoffatmosphäre) und anschließend im Vakuum (bis 150 mbar) destilliert. Es verblieben 169 g klare Lösung, die ein molares Verhältnis von Diethylether : THF von 0,1 : 1 zeigte. Es wurden nochmals 1,7 g THF (2,3 mmol) zugesetzt und erneut unter gleichen Bedingungen destilliert. In der erhaltenen Lösung ließ sich H-NMR spektroskopisch kein Diethylether mehr
15 nachweisen.

Beispiel 3: Umsolvatisieren einer LiAlH_4 / Diethylether – Lösung mit THF

149 g einer 21 %-igen Lösung von LiAlH_4 in Diethylether (825 mmol LiAlH_4 + 1650 mmol Diethylether) wurden im 500-ml-Doppelmantelreaktor bei Raum-
20 temperatur mit 178 g THF (2475 mmol) versetzt, entsprechend einem Verhältnis von LiAlH_4 : Diethylether : THF = 1 : 2 : 3. Die Lösung wurde unter Stickstoffatmosphäre bis zum Sieden erwärmt (Innentemperatur von 60°C). Als bei dieser Temperatur kein Destillat mehr überging, wurde Vakuum angelegt und der Druck allmählich auf 50 mbar abgesenkt. Die Destillation
25 wurde beendet, als kein Destillat mehr überging.

Nach Brechen des Vakuums mittels Stickstoff wurden 143 g einer klaren Lösung mit einem LiAlH_4 -Gehalt von 20,9 Gew.-% erhalten. Im H-NMR

Spektrum war kein Diethylether mehr nachweisbar, das Molverhältnis von LiAlH₄ : Tetrahydrofuran betrug 1 : 2.

Beispiel 4: Herstellung einer 15 %-igen LiAlH₄-Lösung in THF/Toluol

- 123,1 g der Lösung von LiAlH₄ in THF aus Beispiel 3 mit einem LiAlH₄-Gehalt von 677 mmol wurden mit 48,2 g Toluol versetzt. Die Lösung blieb klar und farblos. Der LiAlH₄-Gehalt lag bei 15 Gew.-%, das Molverhältnis von LiAlH₄ : Tetrahydrofuran betrug 1 : 2.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von LiAlH₄-Lösungen, bei dem Lithiumhydrid mit einem Aluminiumhalogenid in Diethylether zu Lithiumaluminiumhydrid reagiert und das entstandene Lithiumhalogenid abgetrennt wird, dadurch gekennzeichnet, dass anschließend ein Lösungsmittel, dessen Komplexierungsenergie mit LiAlH₄ größer ist als die Komplexierungsenergie von Diethylether mit LiAlH₄, zugesetzt wird, und der Diethylether destillativ entfernt wird.
5
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Lösungsmittel ein oder mehrere Ether eingesetzt werden.
10
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Lösungsmittel Tetrahydrofuran (THF), 2-Methyltetrahydrofuran oder ein Ether aus der Gruppe der Ethylglycolether (wie Monoglycol-dimethylether, Monoglycol-diethylether, Diglycol-dimethylether, Diglycol-diethylether oder Diglycol-dibutylether) eingesetzt wird.
15
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Aluminiumhalogenid AlCl₃ eingesetzt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Syntheselösung von LiAlH₄ in Diethylether durch Abdestillation des Diethylethers eingeengt wird.
20
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass eine der verbleibenden Diethylethermenge mindestens äquivalente (auf Mol-Basis) Menge Lösungsmittel zugefügt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Abdestillation des Diethylethers unter Vakuum bei Temperaturen von 40 bis 80 °C erfolgt.
25

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Destillation bei Temperaturen von 55 bis 65 °C erfolgt.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die LiAlH₄-Lösung mit einem Kohlenwasserstoff verdünnt wird.

Zusammenfassung

Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung von LiAlH₄-Lösungen, bei dem Lithiumhydrid mit einem Aluminiumhalogenid in Diethylether zu Lithium-aluminiumhydrid reagiert, das entstandene Lithiumhalogenid abgetrennt wird, und wobei anschließend ein Lösungsmittel, dessen Komplexierungsenergie mit LiAlH₄ größer ist als die Komplexierungsenergie von Diethylether mit LiAlH₄, zugesetzt wird, und der Diethylether destillativ entfernt wird.